PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-290064

(43) Date of publication of application: 17.10.2000

(51)Int.CI.

CO4B 35/19

(21)Application number: 11-098454

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing:

06.04.1999

(72)Inventor: NOSE TETSUO

MORITA HIDEHIKO TAKAHASHI FUMIAKI

(54) LOW THERMAL EXPANSION AND HIGH RIGIDITY CERAMIC SINTERED COMPACT (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low thermal expansion ceramic sintered compact having both high relative rigidity and a low coefficient of thermal expansion and excellent in thermal and mechanical stabilities.

SOLUTION: The ceramic sintered compact comprises solid solution grains having a hexagonal close-packed structure as the crystal structure and substantially represented by the formula MgaLibFecAldSieOf, wherein (a) is 1.8-1.9, (b) is 0.1-0.3, (c) is 0-0.2, (d) is 3.9-4.1, (e) is 6.0-7.0 and (f) is 19-23. The lattice constants a0 and c0 of the solid solution grains are 9.774-9.804 Å and 9.286-9.330 Å, respectively, and the relative density of the sintered compact is ≥98%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3090914

[Date of registration]

21.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-290064 (P2000-290064A)

(43)公開日 平成12年10月17日(2000.10.17)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコート*(参考)

C 0 4 B 35/19

C 0 4 B 35/18

A 4G030

審査請求 有 請求項の数3 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-98454

(71)出願人 000006655

(22)出顧日

平成11年4月6日(1999.4.6)

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 野瀬 哲郎

川崎市中原区井田3丁目35番1号 新日本

製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 森田 英彦

東京都千代田区大手町2-6-3 新日本

製鐵株式会社内

(74)代理人 100067541

弁理士 岸田 正行 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低熱膨張高剛性セラミックス焼結体

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、高い比剛性と低熱膨張係数 を両立する熱的機械的安定性に優れる低熱膨張セラミッ クス焼結体を提供することにある。

【解決手段】 本発明の低熱膨張高剛性セラミックス焼結体は、結晶構造が六方最密充填構造をとり、実質的に式MQ_aLi_bFe_cAl_aSi_aO_r(式中のaの範囲は1.8~1.9、bの範囲は0.1~0.3、cの範囲は0~0.2、dの範囲は3.9~4.1、eの範囲は6.0~7.0、fの範囲は19~23)で表わせる固溶体結晶粒からなることを特徴とするものである。さらに固溶体結晶粒の格子定数の範囲としては、a_b=9.774~9.804A、C_b=9.286~9.330Åで、焼結体の相対密度が98%以上であることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶構造が六方最密充填構造をとり、実 質的に式Ma, Li, Fe, Al, Si, O, (式中のaの範囲は1.8~1. 9、bの範囲は0.1~0.3、cの範囲は0~0.2、dの範囲は3. 9~4.1、eの範囲は6.0~7.0、fの範囲は19~23) で表わ せる固溶体結晶粒からなることを特徴とする低熱膨張高 剛性セラミックス焼結体。

【請求項2】 固溶体結晶粒の格子定数の範囲が、a。= 9.774~9.804Å、c。=9.286~9.330Åであることを特徴 とする請求項1記載の低熱膨張高剛性セラミックス焼結 10

【請求項3】 焼結体の相対密度が98%以上であること を特徴とする請求項1または請求項2記載の低熱膨張高 剛性セラミックス焼結体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、温度変化に伴う熱 膨張収縮による寸法変化や形状変化を嫌う精密制御機器 部材、光学機器部材、もしくは高い熱衝撃抵抗性が要求 される部材などに使用される熱的安定性と比剛性に優れ 20 る低熱膨張高剛性セラミックス焼結体に関するものであ る。

[0002]

【従来の技術】従来、熱的安定性が要求される条件で使 用される材料としてはインバー合金(Fe-Ni系)、スー パーインバー合金(Fe-Ni-Co系)などの低熱膨張金属材 料、石英ガラス(SiO。)、酸化チタン含有石英ガラス (SiO, -TiO,)などの低熱膨張ガラス、さらに、チタン 酸アルミニウム(TiO,·Al,O,)、ユークリプタイト(Li 20·A1203·2SiO2)、β-スポジューメン(Li20·A12O3·4S 30 iQ,)、ペタライト(Li,O·Al,O,·8SiQ,)、コーディエ ライト(2MqO·2A], O.·5SiO.)、等の低熱膨張セラミッ クスが知られている。これらの材料は、熱膨張係数が室 温近傍で1.2x10°/°C以下と小さく熱的安定性に優れる ものの、一般にヤング率と比重の比で表わせる比剛性が 45GPa/q/cm³より低く、寸法安定性や耐熱衝撃性が要求 される部材において、外力もしくは自重に対して変形し やすい、または部材の振動に対する共振周波数が低く振 幅が大きいという欠点があった。

温近傍で1.2x10°/℃程度と比較的小さく、またヤング 率が144GPaと低熱膨張材料の中では髙い方であるが、比 重が大きく、比剛性が18GPa/g/cm と小さい。また、ス ーパーインバー合金は、熱膨張係数は0.13x1σ°/Cと小 さいものの、比剛性は17GPa/q/cm³と小さく、機械的安 定性に劣る。

【0004】石英ガラスは、熱膨張係数が0.48x10°/°C と小さいが、比剛性は33GPa/q/cm³と十分でなく、酸化 チタン含有石英ガラスでは熱膨張係数は0.05x10°°/°C程 度と極めて小さいが、比剛性は33GPa/q/cm²程度と高く

なく、機械的安定性に劣る。

【0005】さらに、チタン酸アルミニウムは熱膨張係 数が-0.8x10°/Cとマイナス膨張を示すが、比剛性は2G Pa/g/cm²程度と極めて小さい。ユークリプタイト、β-スポジュメン、ペタライト、等のリチウムアルミノシリ ケート系低熱膨張セラミックスは、熱膨張係数が-5~1x 10°/℃と小さいが、比剛性は35GPa/g/cm²程度と高くは なく、機械的安定性に劣る。コーディエライトの緻密質 焼結体は比剛性が50GPa/g/cm²程度と上記の各種低熱膨 張材と比べると優れるものの、熱膨張係数は0.5x10°/ ℃程度と十分低いとは言えない。

【0006】比較的高い比剛性が得られるコーディエラ イトの熱膨張係数を小さくする目的で特開昭61-72679号 公報記載の発明では、結晶相としてコーディエライト相 とβ-スポジューメン相、さらにスピネル等の副結晶相 を共存させる方法が開示されており、コーディエライト 単身に比べて低熱膨張化が図れることが報告されてい る。また、同様の目的で、特開平10-53460号公報記載の 発明では、結晶相としてペタライト相、スポジューメン 相、コーディエライト相を共存させた緻密なセラミック スが報告されており、耐熱衝撃性に優れることが開示さ れている。さらに、特開昭58-125662号公報記載の発明 では、ジルコニウム化合物とリン化合物とをコーディエ ライトに添加し、コーディエライト中にジルコンを共存 させるセラミックスの製造方法が開示されており、得ら れた焼結体は耐熱衝撃性に優れることが報告されてい る。しかし、これらの材料は、熱膨張係数が十分低いと は言えず、精密制御機器部材、光学機器部材、もしくは 髙い熱衝撃抵抗性が要求される部材などに使用される構 造部材としては、熱的機械的安定性が十分とは言えない のが現状である。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】上述のように従来の低 熱膨張セラミックス材料では、熱膨張係数が小さいもの では比剛性が低く、比剛性の高いものでは熱膨張係数が 十分低くないため、例えば45GPa/q/cm³以上と高い比剛 性を維持したまま熱膨張係数の絶対値が0.1x10°/°C以 下となるような熱的安定性を確保するには至っていない ため、精密構造部材としての熱的信頼性に欠ける問題点 【0003】例えば、インバー合金は、熱膨張係数が室 40 があった。本発明の目的は、高い比剛性と低熱膨張係数 を両立する熱的機械的安定性に優れる低熱膨張セラミッ クス焼結体を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明の低熱膨張高剛性 セラミックス焼結体は、結晶構造が六方最密充填構造を とり、実質的に式Ma, Li, Fe, Al, Si, O, (式中のaの範囲は 1.8~1.9、bの範囲は0.1~0.3、cの範囲は0~0.2、dの 範囲は3.9~4.1、eの範囲は6.0~7.0、fの範囲は19~2 3) で表わせる固溶体結晶粒からなることを特徴とする 50 ものである。

3

【0009】上記セラミックス焼結体において、さらに好ましくは、固溶体結晶粒の格子定数の範囲としては、 a。=9.774~9.804Å、c。=9.286~9.330Åである。 さらに上記セラミックス焼結体の相対密度が98%以上であることがより好ましい。

【発明の実施の形態】本発明者は種々の研究の結果、不可避的な不純物は除き、実質的に式Ma, Li, Fe, Al, Si, O,

[0010]

で表わせ、六方最密充填構造の結晶構造をもつ固溶体の 単一相のみからなる焼結体で、それぞれの元素の比率を 10 所定の範囲で制御することにより熱膨張係数の絶対値を 室温近傍で0.1x10°/℃以下とし、かつ比剛性が45GPa/q /cm³以上に制御可能なことを見い出した。Mg, Li, Fe, Al。 Si.O.で表わせる固溶体相以外に熱膨張係数の大きいア モルファス相や立方晶系結晶構造をとるスピネル相等の 第2相が存在すると、十分低い熱膨張係数が得られな い。また、高い比剛性を得るためには、Mg, Li, Fe, Al, Si 。Orで表わせる固溶体相以外に比剛性の小さいアモルフ ァス相、正方晶系結晶構造のβ-スポジューメン相や六 方晶系結晶構造のβ-石英固溶体相、等の第2相は存在し ないことが望ましい。本発明による固溶体結晶粒は実質 的に式Mg, Li, Fe, Al, Si, O, で表わせるが、式中のaの範囲 としては1.8~1.9であることが好ましい。1.8より小さ いと比剛性が低下すると共に、スポジューメン相等の第 2相が生成しやすくなる。また1.9より大きいと熱膨張係 数が0.1x10⁻⁶/°Cより大きくなる。また、式中のbの範囲 は0.1~0.3であることが好ましい。0.1より小さいと熱 膨張係数が0.1x1σ°/℃より大きくなり、0.3より大きい と比剛性が低下する。さらに式中のcの範囲は0~0.2が 好ましい。0.2を超えると、熱膨張係数が大きくなり、 かつ比剛性が低下する。cが0.05より小さい場合は、焼 結体は白色を呈し、0.05~0.2の範囲では、焼結体はグ レー色を呈する。式中のめの範囲は3.9~4.1が好まし い。3.9より小さいと比剛性が低下し、4.1を超えると、 アルミナ相が第2相として生成する場合があり、熱膨張 係数が著しく大きくなる。式中のeの範囲は6.0~7.0で あることが好ましい。6.0より小さいと μ-コーディエラ イト結晶相が焼結体中に残存する場合があり、熱膨張係 数が大きくなる。また、7.0より大きくなると、比剛性 が著しく低下する。さらに式中のfの範囲は19~23であ ることが望ましい。19より小さいと熱膨張係数が大きく なり、23より大きいと比剛性が著しく低下する。 【0011】また、本発明によるセラミックス焼結体の 焼結体研削面表面でX線回折法により解析される固溶体 結晶粒の格子定数の範囲としては、a。=9.774~9.804 A、c。=9.286~9.330Aであることが好ましい。 a。が9.7 74Åより小さい、もしくはぬが9.804Åより大きい場

合、また、6が9.286人より小さい、もしくは6が9.330

Aより大きい場合には、いずれも室温近傍で絶対値が0.

1x10-°/C以下の十分小さい熱膨張係数が得られない。

【0012】さらに本発明からなるセラミックス焼結体は、その相対密度が98%以上であることがより好ましい。98%未満では、比剛性が著しく低下するため好ましくない。

【0013】本発明のMa Li, Fe, Al, Si, O, で表わせる固

溶体相は、所定のモル比となるように調製された化合物 の混合粉からなる成形体を焼結過程で反応させ、合成す ることが可能である。また、成形・焼結の前に、あらか じめ粉末の状態で混合・仮焼・粉砕処理、もしくは混合 粉末の電融処理などによりMg, Li, Fe, Al, Si, O, 固溶体か らなる粉末を合成しておいても構わない。用いる原料と しては、例えば、酸化マグネシウム (MgO) 粉末、水酸 化マグネシウム(Mg(OH)』)粉末、酸化リチウム(Li 20) 粉末、炭酸リチウム (Li₂CO₃) 粉末、酸化鉄 (Fe₂O 』、Fe, O,)粉末、酸化アルミニウム(Al, O,)粉末、酸 化珪素(SiO)粉末、スピネル(MgAI, O)粉末、スポ ジューメン (LiAlSi, O,)粉末、ペタライト (LiAlSi ₄O₁。) 粉末などMg、Li、Fe、Al、Si、Oの元素を含む公 知の原料を利用可能である。本発明のMa, Li, Fe, Al, Si, O 「固溶体の式中a~fの値の範囲を満足する固溶体が得ら れれば、何れの原料の組み合わせでも構わない。 【0014】本発明により得られる低熱膨張高剛性セラ ミックス焼結体は、結晶構造が六方最密充填構造をと り、実質的に式Ma, Li, Fe, Al, Si, O, (式中のaの範囲は1. 8~1.9、bの範囲は0.1~0.3、cの範囲は0~0.2、dの範 囲は3.9~4.1、eの範囲は6.0~7.0、fの範囲は19~23) で表わせる固溶体結晶粒からなり、好ましくは固溶体結 晶粒の格子定数の範囲としては、a₆=9.774~9.804A、c 。=9.286~9.330人であり、さらに好ましくは上記セラミ ックス焼結体の相対密度が98%以上であるが、これらの 組み合わせの結果として、部材として使用する頻度の高 い室温近傍で絶対値が0.1x10°/°C以下と極めて低い熱 膨張係数を示すとともに、ヤング率と比重の比で表わせ る比剛性が45GPa/g/cm³以上と高く、高い比剛性を維持 したまま低い熱膨張係数を有する熱的機械的安定性に優 れた焼結体を得るという本課題を解決することができ

[0015]

【実施例】次に本発明の実施例を比較例と共に説明する。

【0016】酸化マグネシウム(MqO)粉末(平均粒径 0.2μm)、水酸化マグネシウム(Mq(OH)₂)粉末(平均 粒径0.5μm)、酸化リチウム(Li₂O)粉末(平均粒径1μm)、炭酸リチウム(Li₂CO₃)粉末(平均粒径2μm)、酸化鉄(Fe₃O₃)粉末(平均粒径3μm)、酸化鉄(Fe₃O₄)粉末(平均粒径3μm)、酸化アルミニウム(A 1₂O₃)粉末(平均粒径0.6μm)、酸化珪素(SiO₂)粉末(平均粒径0.5μm)、スポジューメン(LiAlSi₂O₃)粉末(平均粒径5μm)、ベタライト(LiAlSi₄O₃)粉末(平均粒径5μm)、ベタライト(LiAlSi₄O₃)粉末(平均粒径4μm)から選ばれる原料粉末を第1表に記載の配

5

合にて、水を溶媒として4時間ボールミル混合し、混合粉末を得た。次いで得られた混合粉末を乾燥、成形の後、焼結した。成形条件としては、冷間静水圧による加圧140MPaとし、60x60x15mmの板状体を得た。焼結としては、大気中にて常圧焼結(焼結温度1250~1420°C、2~12時間保持)を行った。

【0017】得られた焼結体中のMa, Li, Fe, Al, Si, C, 固溶体相のモル比の定量分析には誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP法)を用いた。焼結体中の主結晶相および副結晶相の結晶構造は焼結体研削面表面をX線回折法により解析し、主結晶相の格子定数a, は同解析結果の(110)面の格子面間隔から、C, は(002)面の格子面間隔から決定した。焼結体の比重および相対密度はアルキメデス法により測定、算出した。室温近傍の熱膨張係数は、JIS-R3251を用い、二重光路マイケルソン型レーザー干渉方式のレーザー熱膨張計にて20~25℃の平均熱膨張係数として測定した。ヤング率は、JIS-R1602に準拠し、超音波パルス法にて室温で測定した。比剛性は得られたヤング率の値を比重で除した値を用いた。

【0018】試験結果を焼結体の組成と共に第1表に示 *20

*す。

【0019】表より明らかなように、本発明の低熱膨張 セラミックス焼結体は、六方晶系のMa Lib Fe Ald Sip Or (式中のaの範囲は1.8~1.9、bの範囲は0.1~0.3、cの 範囲は0~0.2、dの範囲は3.9~4.1、eの範囲は6.0~7. O、fの範囲は19~23)で表わせる固溶体結晶粒からな り、固溶体結晶粒の格子定数は、a₆=9.774~9.804A、c 。=9.286~9.330Aの各範囲内にあり、かつ焼結体の相対 密度は98%以上であり、比較例と比べて、熱膨張係数の 10 絶対値が室温近傍で0.1x10°/℃以下と極めて低い熱膨 張係数を示すとともに、ヤング率と比重の比で表わせる 比剛性が45GPa/q/cm³以上と高く、高い比剛性を維持し たまま低熱膨張であることがわかる。一方、比較例に示 すように、第2相(副結晶相)として正方晶系のβ-スポ ジューメン相、六方晶系のコーディエライト相、立方晶 系のスピネル相などが存在する場合は、熱膨張係数が大 きく、比剛性に劣ることがわかる。

[0020]

【表1】

第1 次(1)											
	No	MgO	Mg(OH) ₂	Li ₂ O	Li ₂ CO ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Al ₂ O ₃	SiO ₂	LiAlSi ₂ O ₆	LiAlSi ₄ O ₁₀
		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
本発	1	11.2		0.5			0.8	30.1	57.4		
	2	11.4						28.8	54.8	5.0	
	3		15.0	0.3		1.1		28.4	55.2		
	4	10.2			1.5	2.1	••••	28.0	58.2		
	5		15.6	••••			0.8	27.3	51.3	5.0	
明	в		15.9	0.3		1.2		29.4	53.2		
	7	10.6				1.7		27.2	49.8		10.7
	8	11.4					0.6	30.4	54.4	3.2	
	9		15.1		1.2	0.5	•	28.0	55.2		
	10	13.8						34.9	51.3		
	11		16.7	0.1			****	30.0	53.2		
	12	11.9				1.0		30.0	44.1	13.0	
比	13	10.1					0.6	29.2	45.6		14.5
較	14		18.2	0.1		1.2		32.3	48.2		****
例	15	9.7					5.6	30.7	49.6	4.4	••••
	16	12.3		0.8				38.9	48.0		****
	17	6.2	••••	•••••		1.2		28.5	61.8		2.3
	18		17.0			0.4		30.3	50.1	2.2	

第1表(1)

wt%:重量%

【表2】

[0021]

第1表(2)

Г		烧結体料	吉晶構造	主結晶の	MgaLibFecAldSieOf固溶体相の						
						a~f值*					
		主結晶	副結晶	B ₀ (Å)	c ₀ (A)	a値	b値	c値	d値	e値	f值
	1	六方晶 ¹⁾	なし	9.778	9.310	1.88	0.23	0.08	4.00	6.48	21.03
	2	六方晶 1	なし	9.778	9.290	1.90	0.18	0.00	3.98	6.50	20.96
 	3	六方晶ぃ	なし	9.776	9.320	1.85	0.15	0.10	4.02	6.63	21.32
発	4	六方晶リ	なし	9.800	9.290	1.80	0.29	0.19	3.91	6.90	21.80
明	5	六方晶ぃ	なし	9.802	9.288	1.90	0.11	0.05	4.05	6.15	20.38
771	6	六方晶 リ	なし	9.778	9.290	1.87	0.15	0.10	3.95	6.05	20.07
1	7	六方晶ル	なし	9.802	9.290	1.88	0.25	0.15	4.08	6.95	22.18
	8	六方晶 ^D	なし	9.776	9.320	1.81	0.11	0.05	3.92	6.01	19.82
	9	六方晶 ¹⁾	なし	9.778	9.312	1.89	0.23	0.05	4.00	6.70	21.46
	10	六方晶 ²⁰	なし	9.770	9.352	••••					
	11	六方晶 コ	なし	9.774	9.340	1.95	0.05	0.00	4.01	6.05	20.09
胜	12	六方晶 5	正方晶®	9.772	9.346						
較	13	六方晶 ³⁾	六方晶《	9.776	9.320	1.75	0.33	0.05	4.00	5.30	18.57
694	14	六方晶 3	立方晶の	9.776	9.340	1.85	0.05	0.10	3.96	5.80	19.52
"	15	六方晶 "	なし	9.806	9.284	1.55	0.15	0.45	4.01	5.60	19.29
	16	六方晶 D	立方晶の	9.772	9.346	1.88	0.35	0.00	5.00	5.60	20.76
	17	六方晶 ³	六方晶 4	9.806	9.284	1.05	0.05	1.00	3.85	7.20	22.25
	18	六方晶 3	なし	9.772	9.348	1.93	80.0	0.03	4.02	5.70	19.43

- *: 焼結体中に M_{B_u} Li_bFe_cAl_dSi_eO_f 固溶体相が存在している場合のみ記載
- 1): Mg_aLi_bFe_cAl_dSi_sO_f固溶体相 2): α-コーディエライト相
- 3): β-スポジューメン相
- **4)**: μ-コーディエライト相
- 5): スピネル相

[0022]

【表3】

10

	No	比重	相対	熟膨張係数	ヤング率	比剛性	
		g/cm ⁸	密度	(20~25℃)	GPa	GPa/g/cm ³	
			%	x 10 ⁻⁶ /℃			
	1	2.38	99	0.05	120	50.4	
	2	2.41	99	-0.01	130	53.9	
_	3	2.39	99	0.00	127	53.1	
本	4	2.37	98	0.08	114	48.1	
発明	5	2.47	99	0.02	139	56.3	
99	6	2.43	99	-0.02	133	54.7	
ŀ	7	2.38	99	0.09	113	47.5	
	8	2.48	99	0.01	131	52.8	
	9	2.40	99	0.07	122	50.8	
	10	2.50	99	0.43	135	54.0	
	11	2.41	99	0.13	127	52.7	
	12	2.30	98	0.17	99	43.0	
比	13	2.24	90	0.25	80	35.7	
較	14	2.28	93	0.31	87	38.2	
例	15	2.53	95	0.18	109	43.1	
	16	2.51	99	0.15	110	43.8	
	17	2.56	98	0.22	118	46.1	
	18	2.23	89	0.05	83	37.2	

[0023]

【発明の効果】本発明により、高い比剛性を維持しつつ 室温近傍の熱膨張係数を小さくし、熱的機械的安定性を*

9

* 著しく向上させた低熱膨張高剛性セラミックス焼結体が 提供可能となり、その工業的有用性は非常に大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 髙橋 史明

川崎市中原区井田3丁目35番1号 新日本 製鐵株式会社技術開発本部内 Fターム(参考) 4G030 AA02 AA07 AA27 AA36 AA37 BA18 BA20 BA21 BA24 CA01 HA16 HA17